

MODEL KESETIMBANGAN PADA ADSORPSI ION KADMIUM (Cd^{2+}) MENGUNAKAN HIDROKSIAPATIT DENGAN VARIASI SUHU ADSORPSI DAN KECEPATAN PENGADUKAN

Aidina Fahrur Nissa¹, Ahmad Fadli², Drastinawati²

¹ Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ² Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
Nissafahruraidina11@yahoo.com

ABSTRACT

Metal pollution of cadmium (Cd^{2+}) waters in causes a huge negative impact to people life. One of the ways to eliminate and minimize the metal content of cadmium is by the process of adsorption. The objective of this research is to study the effect of temperature and string rate as well as determination of equilibrium model in the cadmium ion adsorption using hydroxyapatite (HAp) as the adsorbent. Cadmium (Cd^{2+}) solution with 3 mg/l was added with 0.5 g of HAp in a glass beaker with stirring rate of 100 rpm, 200 rpm, and 300 rpm at temperature 30°C, 40°C and 50°C. Cadmium concentration in the liquid was analyzed using AAS. The adsorption capacity of HAp adsorbent adsorption (Q_e) decreased when the adsorption temperature increased. The calculation result of absorption capacity (Q_e) at stirring rate of adsorption 100 rpm at temperature of adsorption 50°C, 40°C and 30°C were 0.687 mg/g, Q_e 0.690 mg/g and 0.691 mg/g respectively. The adsorption capacity (Q_e) of adsorbent HAp increased as stirring rate adsorption increased. The adsorption capacity (Q_e) of cadmium at temperature adsorption 30°C for stirring rate of 300 rpm, 200 rpm, and 100 rpm were 1,132 mg/g, 1,023 mg/g, and 1,023 mg/g respectively. Adsorption mechanism of cadmium (Cd^{2+}) with HAp is suitable with Freundlich isotherm model that represent the physical adsorption capacity of the heat of adsorption (ΔH) of -1.665304 kcal/mol.K and entropy change (ΔS°) of 15.76 J/mol. K.

Keywords: adsorption, cadmium (Cd^{2+}), equilibrium model, hydroxyapatite

1. Pendahuluan

Meningkatnya kebutuhan hidup masyarakat menyebabkan makin banyak didirikannya berbagai industri. Selain banyak dampak positif, pendirian industri tersebut juga akan memberikan dampak negatif pada lingkungan, terutama pada perairan. Salah satu contoh dampak negatif bagi perairan adalah masuknya logam berat seperti kadmium dari limbah industri. Kadmium (Cd^{2+}) merupakan salah satu logam yang cukup banyak di industri non pangan yang ada di sekitar masyarakat seperti industri kabel, cat dan tekstil. Sedangkan kita ketahui, bahwa air adalah salah satu faktor penting untuk memenuhi

kebutuhan hidup manusia dan makhluk hidup lain nya. Kadmium (Cd^{2+}) adalah salah satu logam yang paling berbahaya bagi manusia karena elemen ini beresiko tinggi terhadap pembuluh darah, kadmium juga berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu yang panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya hati dan ginjal [Palar, 2004]. Menurut ketetapan pemerintah yang tercantum dalam PERMENKES RI. No 416/Menkes/IX/1990 bahwa air harus memenuhi persyaratan kualitas tertentu serta kandungan zat-zat tertentu di dalam air tersebut tidak melebihi Nilai Ambang Batas (NAB) yang diperbolehkan demi

keamanan konsumen [Menteri Negara Lingkungan Hidup, 2006]. Untuk NAB kadmium dalam air itu sendiri berkisar 0,05 mg/L untuk limbah industri dan 0,03 mg/L untuk air minum. Adsorpsi adalah teknologi yang paling umum digunakan untuk mengurangi logam berat dari perairan. Metode ini sering digunakan karena harganya relatif murah, ramah lingkungan, dan sederhana untuk dilakukan. Bagian yang paling penting dalam sebuah proses adsorpsi adalah jenis adsorben yang akan digunakan [Mourabet, 2012]. Pada penelitian ini, adsorben yang digunakan adalah hidroksiapatit dari kulit kerang darah [Muhara, 2014]. Hidroksiapatit dapat digunakan sebagai adsorben untuk menjerap logam berat kadmium. Beberapa keunggulan menggunakan hidroksiapatit sebagai adsorben adalah ukuran partikel lebih kecil (nano dan micrometer), kapasitas penyerapan yang tinggi untuk aktinida & logam berat, harga relatif murah, kelarutan dalam air yang rendah, dan stabilitas tinggi [Gharemani dkk, 2013].

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah melakukan penjerapan ion kadmium (Cd^{2+}) oleh hidroksiapatit sebagai adsorben dengan memvariasikan kecepatan pengadukan dan suhu adsorpsi. Kemudian menentukan model kesetimbangan isotherm yang cocok dengan cara menguji model kesetimbangan Langmuir, model kesetimbangan Freundlich, atau model kesetimbangan Brunauer-Emmet-Teller (BET) pada adsorpsi ion kadmium (Cd^{2+}) dengan adsorben hidroksiapatit.

Langmuir yang mengasumsikan proses adsorpsi hanya terbentuk satu lapisan tunggal saat adsorpsi dan mempunyai permukaan yang homogen dengan persamaan :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Freundlich mengasumsikan Permukaan adsorben merupakan sistem yang heterogen dengan tingkat-tingkat

energi yang berbeda dan tidak ada peristiwa adsorpsi kimia dengan persamaan :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Brunauer, Emmett, dan Teller (BET) mengasumsikan lapisan pertama menginduksi polaritas lapisan kedua, lapisan kedua menginduksi lapisan ketiga, dan seterusnya sehingga terbentuk beberapa lapisan dengan persamaan :

$$Q_e = \frac{Q_m K \frac{C_e}{C_0}}{\left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \left[1 + (K - 1) \frac{C_e}{C_0}\right]}$$

Panas adsorpsi (ΔH) adalah perubahan kandungan panas atau perubahan entalpi suatu sistem yakni jumlah panas yang dibebaskan oleh sejumlah adsorbat terhadap adsorben. Panas yang dilepaskan pada adsorpsi fisika relatif rendah yaitu dibawah 10 kJ/mol [Castellan, 1982]. Sedangkan panas yang dilepaskan pada adsorpsi kimia relatif lebih tinggi yaitu dibawah 100 kJ/mol. Untuk mengitung kapasitas panas adsorpsi menggunakan persamaan :

$$K_L = K_o \exp \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right)$$

Tinjauan termodinamika dilakukan untuk mendapatkan perubahan entropi (ΔS) dengan parameter termodinamika seperti perubahan energi bebas (ΔG) dan perubahan entalpi (ΔH) dengan persamaan:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

Dimana ΔG° adalah standar perubahan energi bebas (J), R adalah konstanta gas 8.314 J/mol K dan T adalah suhu (K). Konstanta kesetimbangan (K_d) dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

Maka didapatkan nilai perubahan entropi adsorpsi dengan persamaan :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S$$

[Ghahremani dkk, 2013]

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini HAp dari kulit kerang darah. Kadmium (II) Klorida, CdCl_2 (Merck, Germany) dan Akuades.

Alat yang dipakai

Alat utama yang digunakan pada penelitian ini *Atomic Adsorption Spectroscopy* (AAS) yang berfungsi sebagai analisa kadar konsentrasi adsorbat dalam larutan. Peralatan penunjang yang dipakai meliputi labu ukur, botol sampel, timbangan, *magnetic stirrer*, pipet volum, *centrifuge*, kertas saring, corong, termometer air raksa, *beaker glass* dan *stopwatch*.

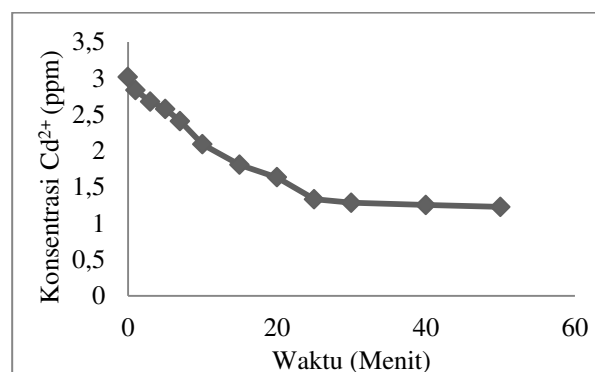
Prosedur Penelitian

Penelitian ini dimulai dengan persiapan larutan adsorbat. Larutan adsorbat disiapkan dengan melarutkan 0,005 gr CdCl_2 dengan aquades 1000 mL untuk mendapatkan larutan Cd^{2+} 3 ppm. Kemudian larutan adsorbat dicampurkan dengan adsorben yaitu HAp sebanyak 0,5 gr untuk menentukan waktu kesetimbangan penjerapan lalu diaduk dengan kecepatan 100 rpm pada temperatur lingkungan (30°C). Sampel larutan diambil dengan menggunakan pipet volum sebanyak 30 ml sesuai dengan selang waktu tertentu. Masing-masing dimasukkan ke dalam *centrifuge* untuk memisahkan larutan dan filtrat nya dan di saring, kemudain di analisa AAS. Setelah mendapatkan waktu kesetimbangan penjerapan selanjutnya dilakukan proses adsorpsi dengan memasukkan sampel larutan adsorbat kadmium (Cd^{2+}) 3 ppm sebanyak 200 mL ke dalam *beaker galss* yang dilengkapi dengan pengaduk

berkecepatan 100 rpm, 200 rpm, dan 300 rpm kemudian ditambahkan HAp sebanyak 0,5 gr pada temperatur 30°C , 40°C , dan 50°C setelah proses adsorpsi selesai sampel di ambil dan di analisa dengan AAS.

3. Hasil dan Pembahasan

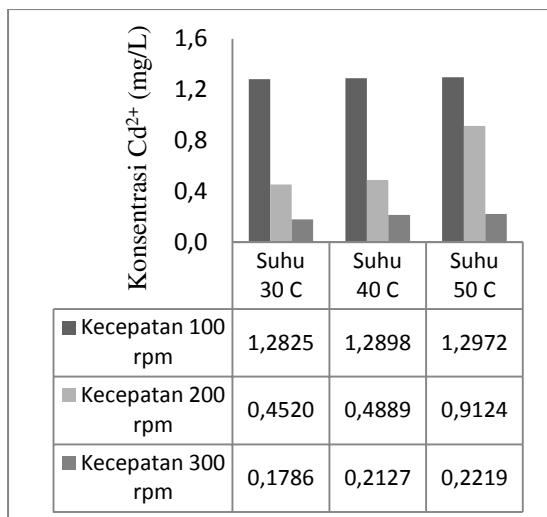
Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan untuk proses adsorpsi sehingga dapat menentukan model kesetimbangan [Heltina dkk, 2009]. Waktu kesetimbangan adsorpsi dimana konsentrasi dari larutan adsorbat setimbang atau tidak mengalami perubahan yang signifikan. Konsentrasi Cd^{2+} dalam larutan selama proses penjerapan mengalami penurunan selama waktu 50 menit. Berikut gambar 1 menunjukkan bahwa untuk penjerapan dengan HAp dari kulit kerang darah, penjerapan telah mencapai lebih dari 50% dalam 30 menit.



Gambar 1. Konsentrasi Cd^{2+} dalam larutan selama proses penjerapan

Dalam hal ini, keadaan kesetimbangan diasumsikan tercapai dalam waktu 30 menit. Oleh karena itu, pada penelitian ini semua data kesetimbangan diambil setelah penjerapan berlangsung 30 menit.

Hubungan antara Suhu adsorpsi kadmium (Cd^{2+}) dengan kapasitas jerap adsorben hidroksiapatit (Q_e) terhadap variasi kecepatan pengadukan didapatkan data dari berbagai variasi suhu adsorpsi yaitu 30°C , 40°C , dan 50°C . Berikut Grafik hubungan suhu adsorpsi dengan Q_e variasi kecepatan pengadukan :



Gambar 2. Hubungan Suhu Adsorpsi Terhadap Konsentrasi (Cd^{2+}) Saat Setimbang (C_e) Pada Variasi Kecepatan Pengadukan Adsorpsi

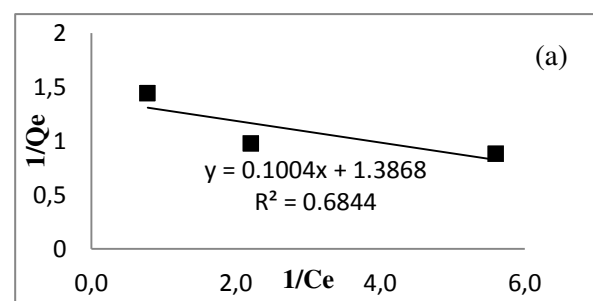
Hubungan suhu adsorpsi terhadap konsentrasi kadmium (Cd^{2+}) saat setimbang (C_e) pada variasi kapasitas penjerapan didapatkan pada data penelitian yang bisa dilihat pada grafik. Pada suhu 50°C memiliki nilai C_e 1.297 mg/L sedangkan pada suhu 40°C dan 30°C memiliki nilai C_e 1.289 mg/L dan 1.282 mg/L. Semakin besar suhu adsorpsi maka kapasitas jerap (Q_e) oleh adsorben hidroksiapatit semakin kecil yang ditunjukkan dengan nilai C_e yang semakin meningkat sehingga jumlah adsorbat yang teradsorpsi semakin berkurang. Suhu adsorpsi yang tinggi akan menyebabkan berkurangnya jumlah adsorbat yang teradsorpsi karena semakin tinggi suhu adsorpsi maka situs aktif dari adsorben menjadi rusak sehingga penjerapan yang terjadi tidak maksimal [Putro dan Ardhiany, 2010].

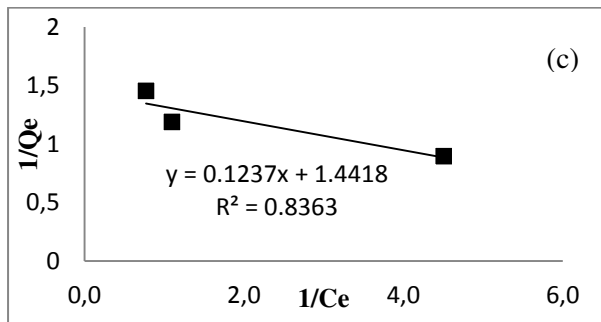
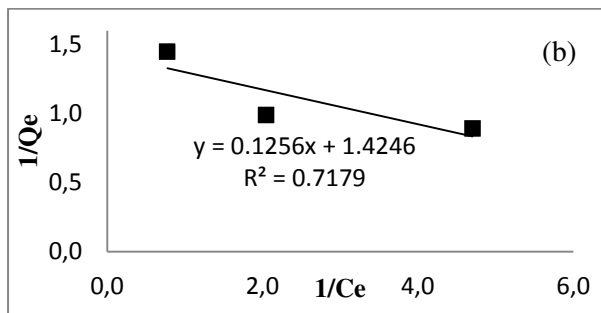
Hubungan kecepatan pengadukan adsorpsi terhadap kapasitas jerap (Q_e) didapatkan pada data kecepatan pengadukan 300 rpm dan suhu 30°C memiliki nilai konsentrasi pada saat setimbang (C_e) 0.17 mg/L sedangkan pada kecepatan pengadukan adsorpsi 200 rpm dan 100 rpm memiliki C_e 0.45 mg/L dan 1.28 mg/L. Semakin besar kecepatan

pengadukan adsorpsi mengakibatkan tumbukan antara adsorben dan adsorbat meningkat sehingga jumlah adsorbat yang terjerap semakin banyak sehingga untuk kecepatan pengadukan adsorpsi 100-300 rpm maka di dapatkan data pada kecepatan 300 rpm terjadinya proses adsorpsi yang maksimal. Kenaikan kecepatan pengadukan adsorpsi menyebabkan ketebalan dari film adsorben menipis sehingga batas lapisan difusi akan berkurang oleh karena itu, semakin besar kecepatan pengadukan adsorpsi maka semakin cepat terjadinya penjerapan adsorpsi [Dotto & Pinto, 2011].

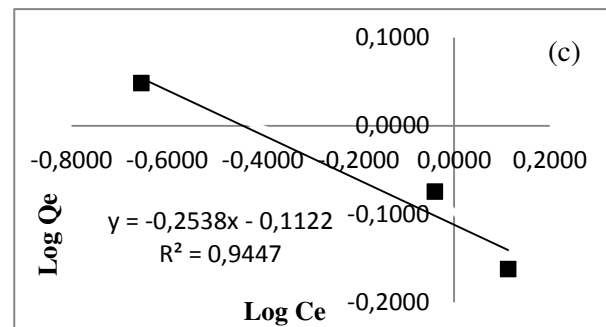
Untuk menentukan mekanisme adsorpsi, maka dilakukan pengujian model kesetimbangan adsorpsi. Pengujian model dilakukan menggunakan metode regresi linier untuk tiap variasi suhu sesuai dengan persamaan masing-masing model kesetimbangan. Model kesetimbangan yang diuji adalah model kesetimbangan Langmuir, Freundlich, dan Brunauer Emmett Teller (BET).

Menentukan kecocokan model kesetimbangan dapat dilihat dari nilai *Correlation Factor* (R^2) yang diperoleh [Ghahremani dkk, 2013]. Ditampilkan Gambar 3, Gambar 4, dan Gambar 5 yang menjelaskan garis linier dan nilai R^2 pada setiap model kesetimbangan. Nilai *Correlation Factor* (R^2) yang mendekati 1 menunjukkan semakin cocok nya dengan model kesetimbangan yang didapatkan [Cui dkk, 2014].

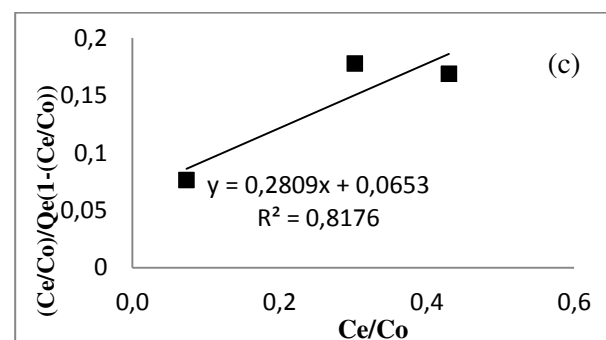
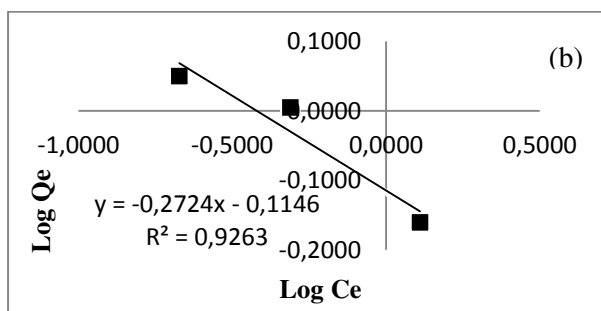
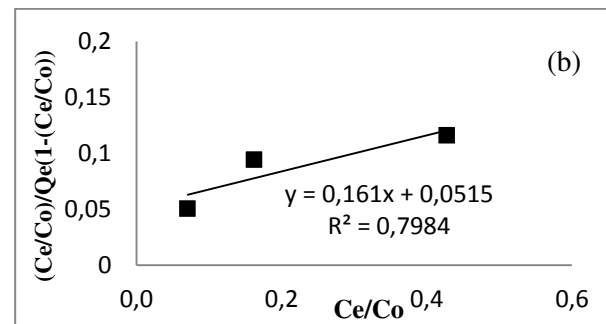
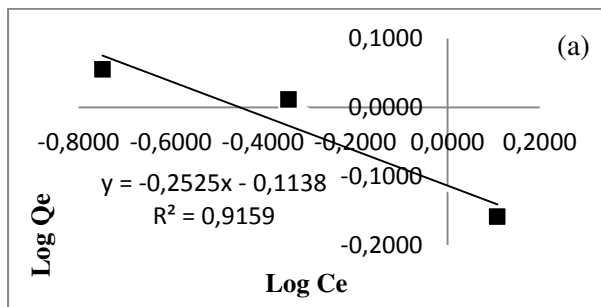
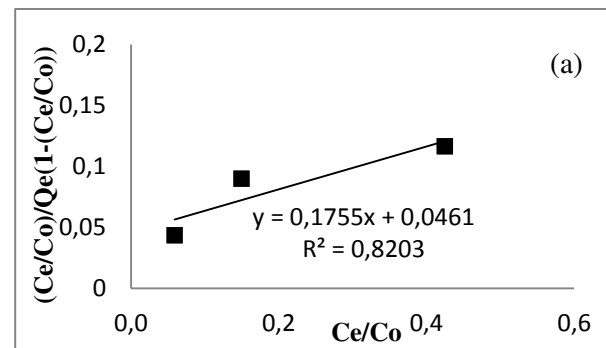




Gambar 3. Kurva Perbandingan Data Penelitian dan Model Langmuir Pada Suhu 30°C (a), 40°C (b), 50°C (c)

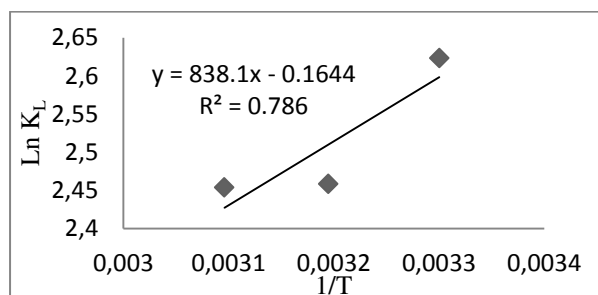


Gambar 4. Kurva Perbandingan Data Penelitian dan Model Freundlich Pada Suhu 30°C (a), 40°C (b), 50°C (c)



Gambar 5. Kurva Perbandingan Data Penelitian dan Model BET Pada Suhu 30°C (a), 40°C (b), 50°C (c)

Kapasitas panas adsorpsi (ΔH) didapatkan dengan plot harga konstanta Langmuir (K_L) pada variasi suhu sehingga diperoleh grafik hubungan ($1/T$) terhadap $\ln K_L$ seperti yang terlihat pada Gambar 6 berikut :



Gambar 6. Grafik Hub. Suhu Adsorpsi dengan Konstanta Keseimbangan

Dari persamaan dan hasil plot Gambar 6, maka dapat diketahui kapasitas panas adsorpsi (ΔH) yang dihasilkan pada penelitian ini yaitu sebesar -1.665 Kcal/mol.K. Oleh karena itu, kita dapat mengetahui bahwa adsorpsi yang terjadi lebih didominasi dengan adsorpsi fisika Karena panas adsorpsi fisika dibawah 10 Kcal/mol.K [Levenspiel, 1999]. Peristiwa *exothermic* terjadi pada saat molekul-molekul adsorbat melekat pada permukaan adsorben akan terjadi pembebasan sejumlah energi. Kapasitas panas adsorpsi yang dihasilkan bernilai negatif, itu artinya proses terjadi secara *exothermic* [Cano dkk, 2012].

Perubahan entropi (ΔS) adsorpsi didapatkan dengan parameter termodinamika Gibbs yaitu perubahan energi bebas (ΔG), Perubahan entalpi (ΔH), dan perubahan entropi (ΔS) dapat dilihat pada tabel berikut :

T (K)	Kd	ΔG (J/mol)
303	6.35955	-4660.3062
313	5.28774	-4333.8148
323	5.0543	-4351.0257

Nilai negatif pada ΔG pada berbagai suhu yaitu menunjukkan sifat spontan dari proses adsorpsi. Nilai positif dari ΔS yaitu 15.76 J/mol k menunjukkan bahwa ada peningkatan keacakan dalam sistem permukaan padat selama proses adsorpsi terjadi selain itu mencerminkan afinitas hidroksiapatit untuk ion Cd^{2+} dan beberapa perubahan struktural dalam kadmium dan HAp [Ghahremani dkk, 2013]. Nilai positif pada perubahan entropi adsorpsi juga menunjukkan bahwa reaksi adsorpsi adalah proses spontan [Cui dkk, 2014].

4. Kesimpulan

Penjerapan ion kadmium (Cd^{2+}) dapat dilakukan dengan menggunakan hidroksiapatit dari kulit kerang darah sebagai adsorben. Kemudian semakin besar temperatur adsorpsi maka kapasitas jerap adsorben HAp (Q_e) semakin kecil sehingga jumlah adsorbat (Cd^{2+}) yang teradsorpsi semakin berkurang dan semakin besar kecepatan pengadukan adsorpsi maka semakin besar pula kapasitas jerap adsorben HAp (Q_e). Mekanisme adsorpsi logam kadmium (Cd^{2+}) oleh HAp lebih didominasi oleh model isotherm Freundlich yang mewakili adsorpsi fisika dengan kapasitas panas adsorpsi (ΔH) sebesar -1.665 kcal/mol.K yang bersifat *exothermic* dan perubahan entropi (ΔS) didapatkan sebesar 15.76 J/mol.K.

Daftar Pustaka

- Cano, C, F, Azhar, C, O, Speisky, H. (2012). Structural and thermodynamic factors and the adsorption process of phenolic compounds onto polyvinylpolypyrrolidone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 418, pp. 105-111.
- Castellan, G.W. (1982). Physics chemistry (3rd ed.). New York : General Graphic Services.

- Cui, L, Xu, W, Guo, X, Zhang, Y, Wei, Q, Du, B, (2014). Synthesis of strontium hydroxyapatite embedding ferroferric oxide nano-composite and its application in Pb²⁺ adsorption. *Journal Of Molecular Liquids*, 197, pp. 40-47.
- Dotto, G, L, Pinto, L, A, A (2011). Adsorption of food acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 187, pp164-170.
- Ghahremani, D, Iman, M, Esmail, S, Mohsen, E, Sahebali, M, Leila, K, (2013). Potential of Nano Crystalline Calcium Hydroxyapatite for Tin (II) Removal From Aqueous Solutions :Equilibria & Kinetic Processes. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Heltina, D, Evelyn, Indriani, R, (2009). Biosorpsi Pb(II) Pada Jamur *Trichoderma Asperrelum* TNJ-63. *Jurnal Rekayasa Proses, Universitas Riau*.
- Levenspiel, O, 1999, Chemical reaction engineering third edition, *New York : Jhon Wiley & Sons. Inc.*
- Menteri Negara Lingkungan Hidup, (2006), Baku Mutu Limbah Bagi Usaha dan atau Kegiatan Pertambangan Bijih Timah, Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup NO: 04 tahun 2006. Diakses pada 12 Februari 2015.
- Mourabet, M., A El Rhilassi, H El Boujaady, M Bennani Ziatni, R El Hamri, A Taitai. (2012). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on apatitic tricalcium phosphate using box – behnken design and desirability function. *Applied Surface Science*, 258, 4402-4410.
- Muhara, I, Fadli, A, Akbar, F (2014), Sintesis Hidroksiapatit dari Kulit Kerang Darah dengan Metode Hidrotermal Suhu Rendah, *Jurnal Online Mahasiswa, Universitas Riau. Vol 2, No 1.*
- Palar, H. (2004). Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat. *Jakarta:Rineka Cipta*
- Putro, A.N.H, dan S.A. Ardhiyany, (2010), Proses Pengambilan Kembali Bioetanol Hasil Fermentasi Dengan Metode Adsorpsi Hidrophobik, *Skripsi, Universitas Diponegoro.*